



AK

(1) Japanese Patent Publication (Koukoku) No.62-037782B

Document (1) discloses the patented claims of Japanese Patent No.1,688,677.

The patented claims include only one claim, and teach a magnetic carrier particle having a composition of the following formula [I] represented by a divalent metal oxide and a trivalent metal oxide:

Formula [I]  $(MO)_{100-x}(Fe_2O_3)_x$

where M represents Mg or a combination of Mg with one or more of Zn, Cu, Mn and Co, provided that if M includes Mg and one or more of other elements, the atomic ratio of Mg in M is at least 0.05; and x is more than 53 mol%.

Document (1) teaches that the saturation magnetization of the particle is preferably at least 35emu/g, but does not teach the dielectric breakdown voltage defined in the present claims.

AK

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭62-37782

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 03 G 9/10  
// C 01 G 49/00

識別記号 庁内整理番号  
7381-2H  
7202-4G

⑭ 公告 昭和62年(1987)8月14日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 磁性キャリア粒子

⑯ 特 願 昭57-20963

⑰ 公 開 昭58-145621

⑱ 出 願 昭57(1982)2月12日

⑲ 昭58(1983)8月30日

⑳ 発 明 者 今 村 賢 二 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 東京電気化学工業株式会社内  
㉑ 発 明 者 斎 藤 浩 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 東京電気化学工業株式会社内  
㉒ 発 明 者 柿 崎 勝 久 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 東京電気化学工業株式会社内  
㉓ 発 明 者 牧 野 元 彦 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 東京電気化学工業株式会社内  
㉔ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
㉕ 代 理 人 弁理士 石井 陽一  
審 査 官 矢 沢 清 純

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 2価金属酸化物または3価金属酸化物に換算して下記式〔I〕で表される組成をもつフェライトからなることを特徴とする磁性キャリア粒子。

式〔I〕  $(MO)_{100-x}(Fe_2O_3)_x$

{上記式において、Mは、MgまたはMgとZn、Cu、MnおよびCoのうちの1種以上との組合せを表わす。ただし、MがMgのほかには他の元素の1種以上を含む場合、M中のMgの原子比は0.05以上である。

さらに、xは53モル%より大である。}

発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は、磁性キャリア粒子に関する。

さらに詳しくは、特に磁気ブラシ現象に用いる磁性キャリア粒子に関する。

先行技術とその問題点

磁気ブラシ現象において、キャリア粒子として、いわゆるソフトフェライトを用いる旨の提案がなされている。(米国特許第3839029号、同

3914181号、同3929657号等)。

このようなフェライトからなるキャリア粒子は、従来の鉄粉キャリアと同等の磁気特性を示す他、鉄粉キャリアのように、表面に樹脂等の被覆層を設ける必要がないので、耐久性もきわめて高いものである。

この場合、従来キャリア粒子として実際に、用いられているフェライトの組成は、 $(MO)_{100-x}(Fe_2O_3)_x$  (ただしMは2価の金属の1種以上)とあらわしたとき、xが53モル%程度あるいはそれ以下である。

ところで、本発明者らの研究結果によれば、同一組成のフェライト粒子でも、焼成の際の雰囲気制御すると、粒子の抵抗が変化することが判明している。そして、キャリア粒子の抵抗を変えることにより、種々の階調をもつ画像が得られ、画質を種々選定できる。また、抵抗を変えることにより、種々の複写装置に最適の特性とすることができる。

このため、フェライト粒子としては、焼成雰囲気を変更することにより抵抗値の変化巾が大きい

3

4

ものほど好ましいといえる。

しかし、上記したような、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 量53モル%程度以下の組成のものでは、それ自体抵抗値が高く、得られる画像濃度が低い。また、焼成雰囲気を変更しても抵抗値の変化率は小さく、階調性的変化率が小さく、画質を任意に選択できないことが判明している。

## II 発明の目的

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであつて、その主たる目的は、抵抗値変化率が従来に比し格段と広いフェライトキャリア粒子組成を提供することにある。

本発明者らは、このような目的につき種々検討をくりかえした結果、本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、2価金属酸化物または3価金属酸化物に換算して下記式〔I〕で表される組成をもつフェライトからなることを特徴とする磁性キャリア粒子である。



(上記式において、Mは、MgまたはMgとZn、Cu、MnおよびCoのうちの1種以上との組合せを表わす。ただし、MがMgのほかには他の元素の1種以上を含む場合、M中のMgの原子比は0.05以上である。)

さらに、xは53モル%より大である。}

## III 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

上記式において、Mは、Mgのみからなるか、あるいはMgとZn、Cu、MnおよびCoのうちの1種以上との計2～5種の組合せである。

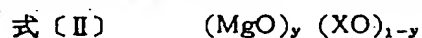
一方、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算したFe量xは53モル%より大である。xが53モル以下となると、抵抗値変化率が小さくなってしまう。そして、特に、xが54モル%以上となると、抵抗値変化率はきわめて大きくなる。

これに対し、xの上限については特に制限はなく、100モル%未満でありさえすればよい。ただ、飽和磁化の点では、xが99モル%、より好ましくは90モル%以下であることが好ましい。このとき、飽和磁化はきわめて大きくなり、キャリアが感光体に付着したり、キャリアが磁気ブラシから飛散してしまうことがほとんどなくなるからである。

他方、Mは上記のとおりであり、Mは、Mgのみからなるものあつても、Mgと他のZn、Cu、Mn、Coの1種以上からなるものであつてもよい。ただ、MがMgのほかには他の元素の1種以上を含むときには、M中のMgの原子比は0.05以上である。

これは、Mgの原子比が0.05未満となると、飽和磁化が減少し、前記のようなキャリア付着やキャリア飛散が多くなるからである。

このような上記式〔I〕で表わされる組成のうちでは、式〔I〕におけるMOが下記式〔II〕で表わされるものであることが好ましい。



上記式〔II〕において、Xは、Zn、またはZnとCu、MnおよびCoのうちの1種以上との組合せを表わす。yは0.05以上1未満である。

このような上記式〔II〕で示される組成のものは、きわめて高い飽和磁化を与える。

この場合、yが0.05～0.99、特に0.1～0.7となるとより好ましい結果を得る。

さらに、X中におけるZnの原子比は、1または0.3以上1未満であることが好ましい。このとき飽和磁化はきわめて高いものとなる。

なお、XがZnと他のCu、Mn、Coのうちの2種または3種との組合せであるとき、Cu、MnないしCoの組成比率は任意のものとすることができる。

このようなフェライト粒子は、スピネル構造をもつ。

このような組成をもつフェライト粒子中には、一般に、全体の5モル%以内の範囲内でCa、Ba、Cr、Ta、Mo、Si、V、B、Pb、K、Na、Ba、等の元素が酸化物等の形で含有されていてもよい。

このようなフェライト粒子は、通常、 $1000\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径をもつ。

また、粒子表面には、一般には被覆層を形成せず、そのまま磁性キャリア粒子とされる。

上記したような本発明の磁性キャリア粒子を構成するフェライト粒子の抵抗は、下記のような測定を行つたとき、100V印加時において、 $10^4 \sim 10^6 \Omega$ 、特に $10^5 \sim 10^6 \Omega$ の範囲内とされる。

そして、このような抵抗値範囲内にて、本発明のフェライト粒子は、後述の焼成条件の変更によ

5

り、抵抗値が連続的に変化し、その最大変化比は $10^0 \sim 10^9$ にも及び、任意の画質の静電画像を適宜選定することができる。

フェライト粒子の抵抗測定は、磁気ブラシ現像方式を模し、下記のようにして行う。

すなわち、磁極間間隙8mmにて、N極およびS極を対向させる。この場合、磁極の表面磁束密度は1500Gauss、対向磁極面積は $10 \times 30\text{mm}$ とする。磁極間に、電極間間隙8mmにて、非磁性の平行平板電極を配置し、電極間に被検試料200mgを入れ、磁力により電極間に試料を保持する。このようにして抵抗を、絶縁抵抗計または電流計により測定すればよい。

なお、このようにして測定した抵抗が、 $10^4 \Omega$ をこえると、画像濃度が低下する。一方、 $10^9 \Omega$ 未満となると、キャリアの感光体への付着が多くなり、また、解像力、階調性等が低下したり、画質が硬調となる傾向にある。

さらに、本発明におけるフェライト粒子の飽和磁化 $\sigma_m$ は、 $35\text{emu/g}$ 以上であることが好ましい。このとき、キャリアが感光体に付着するいわゆるキャリア引きが解消し、また、くりかえし現像に際してのキャリアの飛散がなくなるからである。この場合 $\sigma_m$ は $40\text{emu/g}$ 以上であると、より好ましい結果を得る。

このようなフェライト粒子からなる磁性キャリア粒子は、大略米国特許第3839029号、同3914181号、同3926657号等に記載されているような一般的な手順によつて製造される。

すなわち、まず、対応する金属の酸化物を調合する。

次いで、溶媒、通常水を加え、例えばボールミル等によりスラリー化し、必要に応じ、分散剤、結合剤等を添加する。

そして、スプレードライヤーにて造粒乾燥する。

この後、所定の焼成雰囲気および焼成温度プロフィールにて焼成を行う。焼成は常法に従う。

この場合、焼成の際の平衡酸素分圧を減少させれば、抵抗値は減少する。そして、焼成雰囲気を空気中から窒素雰囲気中まで連続的に酸素分圧を変化させたとき、粒子の抵抗値は連続的に変化する。

焼成終了後、粒子を解砕ないし分散させ、次に

6

所望の粒度に分級して本発明の磁性キャリア粒子が製造される。

#### IV 発明の具体的作用効果

本発明の磁性キャリア粒子は、トナーと組合せて現像剤とされる。この場合、用いるトナーの種類およびトナー濃度については制限はない。

また、静電複写画像を得るにあたり、用いる磁気ブラシ現像方式および感光体等についても特に制限はなく、公知の磁気ブラシ現像法に従い、静電複写画像が得られる。

本発明の磁性キャリア粒子は、その焼結雰囲気をかえて製造することにより、 $10^0 \sim 10^9$ にも及び広い抵抗値変化比をもつ。このため、コピー装置の機種に応じ、最適画像を与えるキャリア粒子を容易に得ることができる。また、任意の画質を選定することができる。

そして、表面に被膜形成する必要がないので、耐久性も良好である。

また、飽和磁化も $35\text{emu/g}$ 以上を得、キャリアが感光体に付着する、いわゆるキャリア引きや、キャリアの飛散の発生も少ない。

#### V 発明の具体的実施例

以下、本発明を具体的実施例により、さらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

2価金属酸化物および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して、モル比で、下記表1に示される6種の組成にて(試料No.1~6)、対応する金属酸化物を調合した。

次に、この調合組成物1重量部あたり、1重量部の水を添加し、ボールミルにて5時間混合し、スラリー化し、分散剤および結合剤を適量添加した。

次いで、 $150^\circ\text{C}$ 以上の温度で、スプレードライヤーにより造粒乾燥した。

各造粒物を、トンネル炉中にて、それぞれ酸素を含む窒素雰囲気および窒素雰囲気下で、それぞれ最高温度 $1350^\circ\text{C}$ で焼成した。

この後、解砕、分級して、平均粒子径 $45\mu\text{m}$ の計12種のフェライト粒子を得た。

得られた各フェライト粒子のX線解析および定量化学分析を行ったところ、各粒子ともスピネル構造をもち、上記調合比と対応する金属組成をもつことが確認された。

次いで、得られた各フェライト粒子の飽和磁化

$\sigma_m$  (emu/g) と100V印加時の抵抗 ( $\Omega$ ) を測定した。

この場合、飽和磁化  $\sigma_m$  は、振動試料型の磁力計で測定した。

また抵抗は、上記したようにして、200mgの試料の100V印加時の抵抗を絶縁抵抗計で測定した。

各組成につき、測定された窒素中焼成での ( $\sigma_m$ )<sub>N</sub>、酸素を含む窒素雰囲気中焼成での ( $\sigma_m$ )<sub>A</sub>、酸素を含む窒素雰囲気中焼成での抵抗  $R_A$ 、窒素中焼成での抵抗  $R_N$  および抵抗変化比  $R_A/R_N$  を下記表1に示す。

さらに、以上のような各フェライト粒子をそのまま磁性キャリア粒子として、トナー濃度11.5重量%にて、市販の2成分トナー（平均粒子径11.5  $\pm 1.5 \mu m$ ）と混合して、現像剤とした。

各現像剤を用い、市販の静電複写機を用い、磁\*

\*気ブラシ現像を行った。

この場合、磁気ブラシ用マグネットローラーの表面磁束密度は1000Gauss、回転数は90rpmである。また、マグネットローラー感光体間隙は4.0  $\pm 0.3mm$  である。さらに、感光体としては、セレン感光体を用い、表面最高電位は800Vとした。

イーストマン・コダック社製のグレースケールを用い、上記の静電複写機により、普通紙上にトナー画像を得、オリジナル濃度 (OD) 1.0における画像濃度 (ID) を求め、各組成における窒素雰囲気中焼成を行った粒子の (ID)<sub>N</sub> と、酸素を含む窒素雰囲気中焼成を行った粒子の (ID)<sub>A</sub> との差を求めた。

結果を表1に併記する。

なお、ほとんどの磁性キャリア粒子は、キャリアの感光体への付着はほとんどなく、またキャリア飛散もほとんどなかった。

表

1

試料 No.	1	2	3	4	5	6
組成(モル%)						
MgO	6	10.5	14.5	18.5	19.5	23
ZnO	10	20	20	20	20	20
CuO	4	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	62	58	54	53	49.5
飽和磁化(emu/g)						
( $\sigma_m$ ) <sub>N</sub>	95	85	85	70	70	46
( $\sigma_m$ ) <sub>A</sub>	65	62	55	50	50	46
抵抗( $\Omega$ )						
$R_N$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^8$	$10^9$	$10^{10}$
$R_A$	$10^{12}$	$10^{12}$	$10^{12}$	$10^{12}$	$10^{12}$	$10^{12}$
$R_A/R_N$	$10^8$	$10^7$	$10^6$	$10^4$	$10^3$	$10^2$
(ID) <sub>N</sub> - (ID) <sub>A</sub>	1.0	1.0	0.9	0.7	0.3	0.2

表1に示される結果から、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が53モル%より大きい本発明の磁性キャリア粒子は、抵抗変化比がきわめて大きく、画像の階調が大きく変換し、選択できる画質の自由度がきわめて大きいことがわかる。

なお、上記において焼成雰囲気を、酸素と窒素の混合ガスとし、混合比を種々変更したところ、抵抗および画像濃度が、上記の値の中間にて連続

的に変化することが確認された。

#### 実施例 2

下記表2および表3に示される組成にて、実施例1に準じて磁性キャリア粒子を作成し、上記  $R_A$ ,  $R_N$ ,  $R_A/R_N$  および (ID)<sub>N</sub> - (ID)<sub>A</sub> を測定した。

結果を表2および表3に示す。

表

2

試料No.	組 成 (モル%)	$R_A(\Omega)$	$R_N(\Omega)$	$R_A/R_N$	$(ID)_N - (ID)_A$
7(比較)	$[(MgO)_{0.04}(ZnO)_{0.96}]_{50.5}(Fe_2O_3)_{49.5}$	$10^{12}$	$10^{10}$	$10^2$	0.2
8(比較)	$[(MgO)_{0.04}(ZnO)_{0.96}]_{47}(Fe_2O_3)_{53}$	$10^{12}$	$10^7$	$10^5$	0.7
8'(比較)	$(MgO)_{31.5}(ZnO)_{19}(Fe_2O_3)_{49.5}$	$10^{13}$	$10^{10}$	$10^3$	0.3
9(本発明)	$(MgO)_{25}(ZnO)_{15}(Fe_2O_3)_{60}$	$10^{13}$	$10^6$	$10^7$	0.9
10(比較)	$(MgO)_{10.5}(ZnO)_{20}(MnO)_{20}(Fe_2O_3)_{49.5}$	$10^{12}$	$10^9$	$10^3$	0.3
11(本発明)	$(MgO)_{9.3}(ZnO)_{15.7}(MnO)_{20}(Fe_2O_3)_{55}$	$10^{12}$	$10^7$	$10^5$	0.8
12(比較)	$(MgO)_{25}(ZnO)_{25}(CoO)_1(Fe_2O_3)_{49}$	$10^{13}$	$10^{11}$	$10^2$	0.2
13(本発明)	$(MgO)_{19.6}(ZnO)_{19.4}(CoO)_1(Fe_2O_3)_{60}$	$10^{13}$	$10^6$	$10^7$	1.0
14(比較)	$(MgO)_{25}(ZnO)_{20}(MnO)_{2.5}(CuO)_3(Fe_2O_3)_{49.5}$	$10^{12}$	$10^9$	$10^3$	0.3
15(本発明)	$(MgO)_{18.8}(ZnO)_{13.7}(MnO)_{2.5}(CuO)_3(Fe_2O_3)_{62}$	$10^{12}$	$10^5$	$10^7$	0.9

表

3

試料No.	組 成 (モル%)	$R_A(\Omega)$	$R_N(\Omega)$	$R_A/R_N$	$(ID)_N - (ID)_A$
16(比較)	$(MgO)_{20}(ZnO)_{20}(MnO)_5(CuO)_6(Fe_2O_3)_{49}$	$10^{13}$	$10^{11}$	$10^2$	0.2
17(本発明)	$(MgO)_{10}(ZnO)_{20}(MnO)_{3.9}(CuO)_{6.1}(Fe_2O_3)_{60}$	$10^{13}$	$10^7$	$10^6$	0.8
18(比較)	$(MgO)_{10}(ZnO)_{20}(MnO)_{20}(CoO)_1(Fe_2O_3)_{49}$	$10^{13}$	$10^{11}$	$10^2$	0.2
19(本発明)	$(MgO)_{3.9}(ZnO)_{15}(MnO)_{0.1}(CoO)_1(Fe_2O_3)_{60}$	$10^{13}$	$10^3$	$10^{10}$	1.0
20(比較)	$(MgO)_{10}(ZnO)_{20}(MnO)_{10}(CoO)_1(Fe_2O_3)_{49}$	$10^{13}$	$10^{10}$	$10^3$	0.3
21(本発明)	$(MgO)_{8.8}(ZnO)_{20}(MnO)_{5.2}(CoO)_1(Fe_2O_3)_{55}$	$10^{13}$	$10^7$	$10^6$	0.9
22(比較)	$(MgO)_{20}(ZnO)_{23}(MnO)_2(CuO)_4(CoO)_1(Fe_2O_3)_{50}$	$10^{12}$	$10^9$	$10^3$	0.3
23(本発明)	$(MgO)_{18}(ZnO)_{20}(MnO)_2(CuO)_4(CoO)_1(Fe_2O_3)_{55}$	$10^{12}$	$10^7$	$10^5$	0.8

表2および表3に示される結果から、本発明の効果があきらかである。

なお、試料No.8~23では、40emu/g以上の $\sigma_m$ が得られ、キャリア引きとキャリア飛散がほと

んどなかったが、試料No.7、8では、 $\sigma_m$ が20emu/g以下であり、キャリア引きとキャリア飛散が大きかった。